

# 川崎市内の河川及び海域における底質中の低沸点有機塩素化合物の調査結果

## Survey of Chlorinated Organic Compounds in River and Sea Sediments of Kawasaki City

吉川 サナエ Sanae YOSHIKAWA  
 山田 健二郎 Kenjiro YAMADA  
 林 久緒 Hisao HAYASHI  
 鈴木 勲 Isao SUZUKI

### 1 はじめに

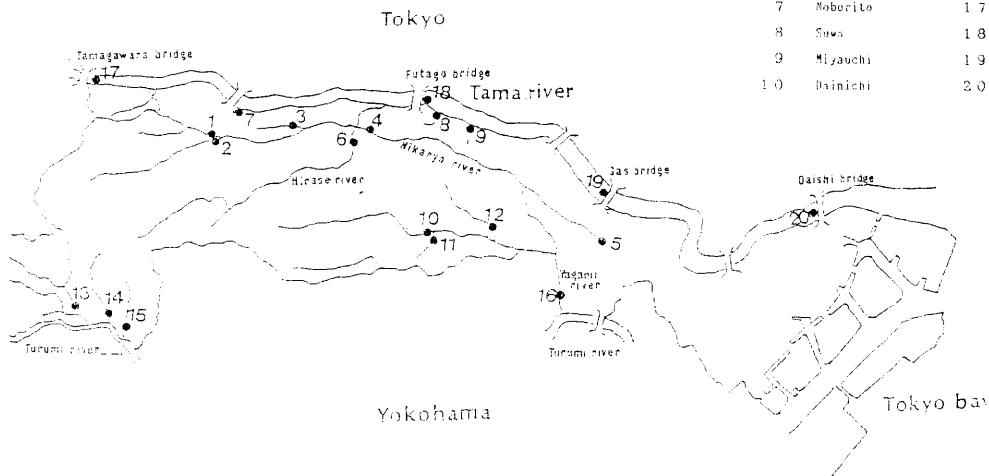
現在、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の低沸点有機塩素化合物による地下水汚染が大きな社会問題となっている。地下水、工場排水等については全国的な規模で調査が行われているが底質については報告例が少ない。そこで環境中でのこれら物質の挙動を知る1つの手がかりとして川崎市内の河川底質20検体及び川崎港内の海底質15検体中の低沸点有機塩素化合物（1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチ

レン、テトラクロロエチレン）について分析し、さらに河川水、海水についても分析を行い分布状態、溶剤間の関係、強熱減量、粒度分布との関係等につき検討したので報告する。

### 2 調査方法

#### 2.1 採取地点及び採取方法

河川の採取地点をFig. 1に、海域の採取地点



No	Name of bridge	No	Name of bridge
1	Yanasei	11	Satsuki
2	Oiwake	12	Ida
3	Toumei-shita	13	Nakano
4	Entsubansui	14	Shiiba
5	Kashimada	15	Hanatori
6	Nakano	16	Ippen
7	Moborito	17	Tanagawara
8	Sawa	18	Futago
9	Miyouchi	19	Gasu
10	Dainichi	20	Baishi

Fig. 1 Sampling sites of river and sea sediments of Kawasaki

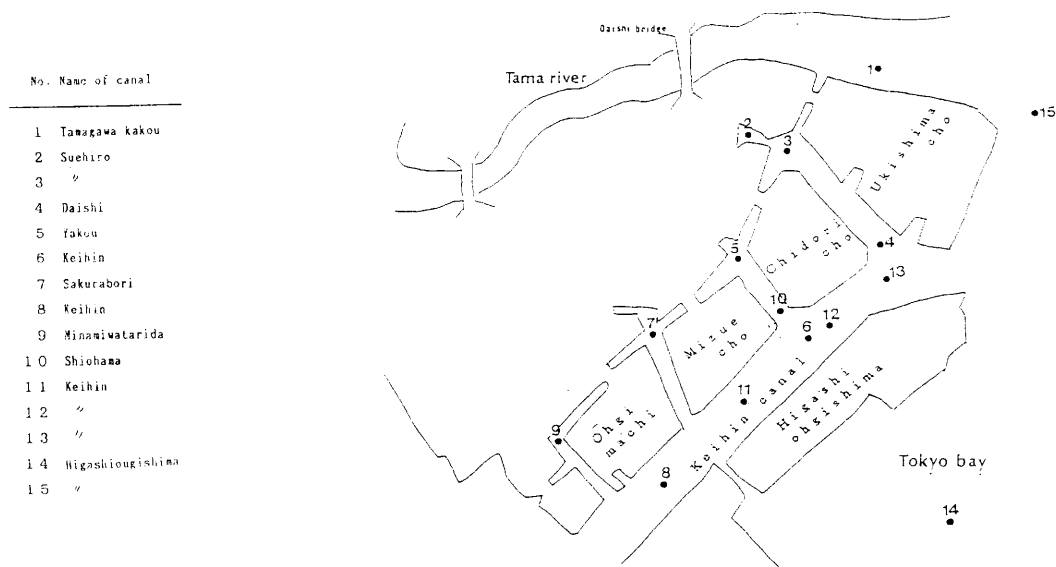


Fig. 2 Sampling sites of sea water and sediments in Kawasaki port

をFig. 2に示す。採取方法は底質についてはエクマンバジ型採泥器あるいはひしゃくにより表層土を、また河川水、海水についてはバンドーン採水器あるいはバケツにより採取し河川水は表層水を、海水は表層水と底層水を採取した。採取は、河川は昭和62年9月、海水は昭和62年7月に行った。

## 2.2 測定方法

### 2.2.1 粒度分布

底質を乾燥後 JIS A 1204-80 (土の粒度試験方法) に準じ、電動フルイ器により測定した。フルイ目は、2000 $\mu$ m, 420 $\mu$ m, 74 $\mu$ mを用いた。2000 $\mu$ mのフルイ上に残ったものをレキ分, 420 $\mu$ mに残ったものを粗砂分, 74 $\mu$ mに残ったものを細砂分, それ以下をシルト・粘土分とした。

### 2.2.2 含水率, 強熱減量

JIS K 0102 (工場排水試験法) により測定した。

### 2.2.3 低沸点有機塩素化合物

底質：すりつぶし抽出法により分析した。試薬、装置、分析フローを下記に示す。

#### 1) 試薬

n-ヘキサン：和光純薬水質試験用  
シリカカートリッジ：ウオーターズ社セップバックシリカ

#### 2) 装置

ガスクロマトグラフ：島津製作所GC-9A (ECD)  
データ処理装置：島津製作所C-R1B  
高速遠心分離器：久保田商事KL40

#### 3) 分析フロー

底質 (乳鉢) → すりつぶし抽出 → 遠心分離  
約3g n-ヘキサン10ml  
→ ろ過 → n-ヘキサン層 → クリーンアップ  
セップバックシリカ  
→ ECD付きガスクロマトグラフ (以下ECD-GCと略す)

河川水, 海水：JIS K 0125のヘキサン抽出-GC法により分析した。

GCの測定条件：カラムは3mm $\phi$  × 3mのガラスカラムを用い、充填剤は20%, シリコンDC

550 chromosorb WAW DMCS 60~80 メッシュ、カラム温度 100℃、検出器温度 150℃、キャリアガス N<sub>2</sub> 60m<sup>3</sup>/min、レンジ 1、アtteネイター 2<sup>5</sup> で作動させた。試料注入量は 1.0μ<sup>l</sup> である。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 底質の粒度分布

河川底質の粒度分布を Fig. 3 に、海底質の粒度分布は Fig. 4 に示す。これらより河川底質の粒度分布を多摩川本川についてみると多摩川原橋では粗砂分が多く、二子橋では粗砂分と細砂分が混合した状態で、その下のガス橋では細砂分が多く、下流の大師橋ではシルト・粘土分が多い状態であった。

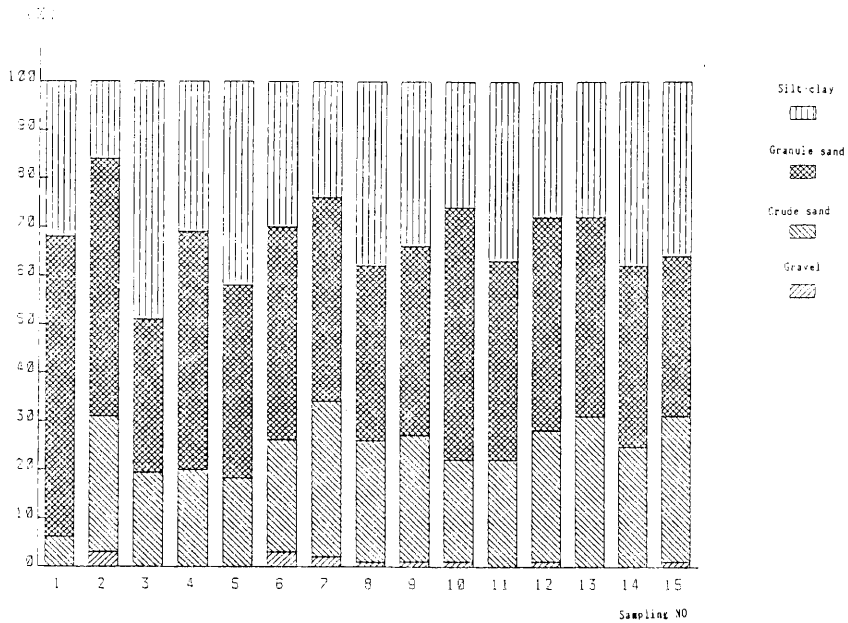


Fig. 3 Particle size distribution of river sediments.

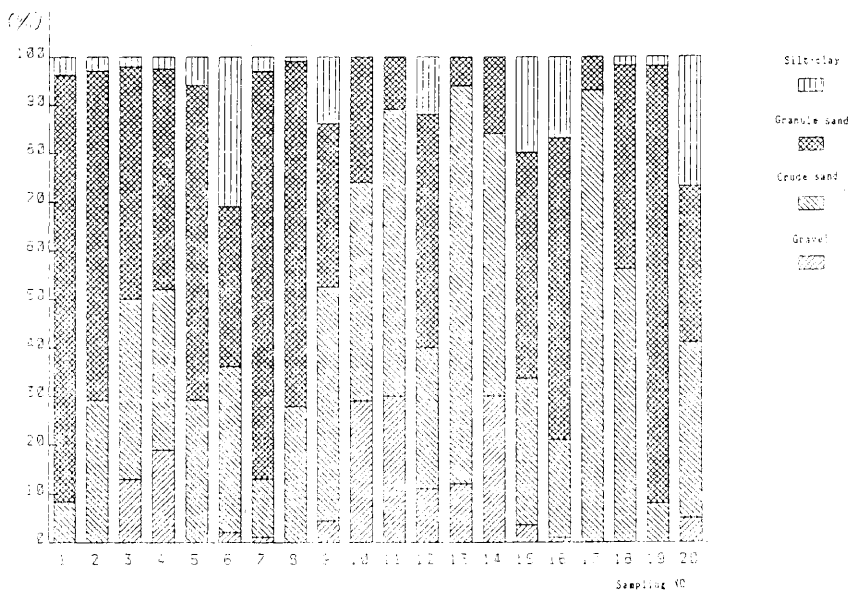


Fig. 4 Particle size distribution of sea sediments.

3.2 底質の含水率及び強熱減量

河川底質の含水率及び強熱減量をTable 1に、海底質をTable 2に示す。これらより両者を平均値で比較すると含水率、強熱減量とも海底質が高い値であった。

3.3 低沸点有機塩素化合物の含有量

河川水、底質中の低沸点有機塩素化合物の分析結果をTable 3、Table 4に示し、海水、底質中の分析結果をTable 5、Table 6に示す。これらより、まず河川水と底質の濃度を平均値で比較すると各物質とも底質が高い値を示し、底質への吸着がみられた。また、河川水では四塩化炭素を除く3物質とも鶴見川水系が高く、底質は排水路で高い値を示した。

多摩川本川について各物質の挙動についてみると河川水の場合1.1.1-トリクロロエタンは二子橋が高く、四塩化炭素は下流の大師橋、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは多摩川原橋が高い値を示した。底質は各物質とも下流にいくほど高濃度であった。このことは、流速の違い、

土質の違い等が考えられるが、河川に排出されたこれら物質は流下に伴い一部底質に吸着されるものと考えられる。

海水中から検出された物質は四塩化炭素のみで、表層水と底層水を平均値で比較すると表層水が高い値であった。表層水と底層水中の四塩化炭素濃度の相関分析を行ったところ有意( $\alpha = 0.01$ ,  $\rho = 13$ )の相関が認められた。このことから、表層水と底層水中の四塩化炭素は同じ様な傾向で海水中に存在していたことがわかった。底質では4物質とも検出され、特に京浜運河が高い値を示した。

河川水と海水を検出物質で比較すると四塩化炭素は河川水では1検体のみ検出されたが海水では表層水7検体、底層水9検体検出された。濃度は河川水が高い値を示した。

河川底質と海底質の濃度を平均値で比較すると4物質とも海底質が高い値を示した。検出率は、1.1.1-トリクロロエタン、四塩化炭素は海底が高く、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは河川底質が高い値を示した。

Table 1 Percentage of moisture content and ignition loss of river sediments.

Sampling sites	Depth of water(m)	Moisture content(%)	Ignition loss(%)
No. Name of bridge			
1 Minami	1.4	5.6	7.1
2 Diwake	1.0	4.3	5.4
3 Touaei shita	3.5	5.2	8.8
4 Entoubunzui	3.0	3.5	6.2
5 Kashinada	1.0	5.3	7.4
6 Nakano	7.5	7.2	1.5
7 Hoborito	2.5	4.6	3.9
8 Suwa	3.0	2.4	2.7
9 Miyauchi	1.3	8.4	2.6
10 Dainichi	2.2	2.3	2.4
11 Satuki	3.0	2.4	2.3
12 Ida	4.8	3.3	4.9
13 Nakano	1.0	2.1	2.1
14 Setsuki	7.0	2.2	2.2
15 Umatori	2.1	6.9	1.2
16 Ippon	1.0	3.6	5.2
17 Tanagawara	0.3	1.9	1.2
18 Futago	0.3	1.5	1.2
19 Gasu	2.3	2.3	1.5
20 Daishi	7.1	6.6	9.8
mean ± σ	3.2 ± 2.7	4.1 ± 2.1	6.4 ± 6.0
range	0.3~1.0	1.5~8.4	1.2~2.6

Table 2 Percentage of moisture content and ignition loss of sea sediments.

Sampling sites	Depth of water(m)	Moisture content(%)	Ignition loss(%)
No. Name of canal			
1 Tanagawa kakou	4.2	4.9	1.2
2 Suehiro	7.8	5.5	1.1
3 〃	1.4	6.6	1.4
4 Daishi	6.5	5.4	1.1
5 Yakou	8.0	6.2	7.8
6 Keihin	6.0	6.5	1.3
7 Sakurabori	1.1	6.0	2.0
8 Keihin	1.5	5.5	6.7
9 Minamivatarida	6.0	6.3	1.3
10 Shiohama	1.3	4.1	6.8
11 Keihin	1.3	5.2	6.3
12 〃	1.4	4.8	5.8
13 〃	1.4	5.1	4.1
14 Hizenhiogishima	2.6	5.9	4.9
15 〃	1.5	5.1	6.1
mean ± σ	1.2 ± 5.5	5.5 ± 7	9.5 ± 4.4
range	4.2~2.6	4.1~6.6	4.1~2.0

Table 3 Concentration of chlorinated organic compounds in river water.

Sampling No.	( $\mu\text{g/l}$ )			
	1,1,1-Tri-chloroethane	Carbontetra-chloride	Trichloro-ethylene	Tetrachloro-ethylene
1	0.24	n. d	n. d	n. d
2	0.39	n. d	0.66	n. d
3	0.56	n. d	1.3	0.70
4	0.41	n. d	n. d	0.16
5	n. d	n. d	n. d	n. d
6	0.34	n. d	1.5	0.21
7	1.9	n. d	n. d	0.20
8	1.0	n. d	2.4	0.55
9	0.80	n. d	1.9	n. d
10	1.4	n. d	3.0	0.49
11	0.36	n. d	n. d	2.2
12	0.93	n. d	0.91	n. d
13	n. d	n. d	1.1	0.27
14	2.7	n. d	1.1	0.41
15	n. d	n. d	n. d	n. d
16	1.7	n. d	1.5	3.8
17	0.48	n. d	1.5	0.31
18	0.66	n. d	n. d	n. d
19	0.65	n. d	0.63	0.23
20	n. d	1.6	n. d	n. d
<hr/>				
mean $\pm$ $\sigma$	0.73 $\pm$ 0.72	0.08	0.88 $\pm$ 0.91	0.48 $\pm$ 0.92
range	n. d ~ 2.7	n. d ~ 1.8	n. d ~ 3.0	n. d ~ 3.8
percentage of detection (%)	80	5	80	55

n. d: none detected

1,1,1-Trichloroethane 0.1  $\mu\text{g/l}$  Carbontetrachloride 0.1  $\mu\text{g/l}$   
 Trichloroethylene 0.5  $\mu\text{g/l}$  Tetrachloroethylene 0.2  $\mu\text{g/l}$

Table 4 Concentration of chlorinated organic compounds in river sediments.

Sampling No.	dry base ( $\mu\text{g/kg}$ )			
	1,1,1-Tri-chloroethane	Carbontetra-chloride	Trichloro-ethylene	Tetrachloro-ethylene
1	9.3	7.5	4.1	4.3
2	6.3	11	n. d	2.0
3	n. d	11	5.5	8.6
4	n. d	2.9	9.4	4.7
5	7.5	2.4	8.9	1.5
6	12	7.1	11	12
7	24	2.5	11	7.2
8	n. d	4.5	27	11
9	38	7.6	43	22
10	n. d	n. d	n. d	2.1
11	n. d	n. d	8.3	2.1
12	n. d	n. d	23	5.8
13	n. d	n. d	n. d	n. d
14	n. d	n. d	n. d	n. d
15	n. d	n. d	n. d	n. d
16	n. d	n. d	15	1.1
17	n. d	n. d	n. d	n. d
18	n. d	n. d	n. d	n. d
19	5.6	1.1	13	1.3
20	13	1.2	10	3.1
<hr/>				
mean $\pm$ $\sigma$	5.7 $\pm$ 9.6	2.9 $\pm$ 3.8	9.5 $\pm$ 11	4.4 $\pm$ 5.5
range	n. d ~ 38	n. d ~ 11	n. d ~ 43	n. d ~ 22
percentage of detection (%)	40	55	65	75

n. d: none detected

1,1,1-Trichloroethane 4.0  $\mu\text{g/kg}$  Carbontetrachloride 1.0  $\mu\text{g/kg}$   
 Trichloroethylene 4.0  $\mu\text{g/kg}$  Tetrachloroethylene 1.0  $\mu\text{g/kg}$

Table 5 Concentration of carbontetrachloride in sea water.

Sampling No.	( $\mu\text{g/l}$ )	
	Upper layer	Lower layer
1	0.1	0.1
2	0.8	0.8
3	2.5	0.5
4	0.2	0.1
5	1.2	1.3
6	0.2	0.2
7	n. d	0.1
8	n. d	0.2
9	1.0	0.5
10	n. d	n. d
11	n. d	n. d
12	n. d	n. d
13	n. d	n. d
14	n. d	n. d
15	n. d	n. d
<hr/>		
mean $\pm$ $\sigma$	0.40 $\pm$ 0.71	0.25 $\pm$ 0.38
range	n. d ~ 2.5	n. d ~ 1.1
percentage of detection (%)	47	60

n. d: none detected

Carbontetrachloride 0.1  $\mu\text{g/l}$

Table 6 Concentration of chlorinated organic compounds in sea sediments.

Sampling No.	dry base ( $\mu\text{g/kg}$ )			
	1,1,1-Tri-chloroethane	Carbontetra-chloride	Trichloro-ethylene	Tetrachloro-ethylene
1	11	5.0	n. d	3.7
2	12	3.7	n. d	8.4
3	19	4.9	3.4	1.6
4	20	3.9	2.4	1.5
5	20	4.8	2.3	1.5
6	32	7.3	6.7	2.4
7	31	4.7	2.3	2.3
8	31	4.4	2.0	2.1
9	27	4.9	2.1	1.8
10	25	5.1	n. d	2.1
11	12	8.2	n. d	n. d
12	n. d	4.0	n. d	n. d
13	n. d	7.5	n. d	n. d
14	7.5	8.1	n. d	n. d
15	7.8	5.9	n. d	n. d
<hr/>				
mean $\pm$ $\sigma$	17 $\pm$ 11	5.5 $\pm$ 1.5	14 $\pm$ 19	11 $\pm$ 9.4
range	n. d ~ 32	3.7 ~ 8.2	n. d ~ 87	n. d ~ 24
percentage of detection (%)	87	100	47	67

n. d: none detected

1,1,1-Trichloroethane 4.0  $\mu\text{g/kg}$  Carbontetrachloride 1.0  $\mu\text{g/kg}$   
 Trichloroethylene 4.0  $\mu\text{g/kg}$  Tetrachloroethylene 1.0  $\mu\text{g/kg}$

### 3.4 各物質間の関連性

各物質間の関連性を検討するため相関分析を行った。その結果をTable 7に示す。これより、強熱減量と1.1.1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンに、1.1.1-トリクロロエタンと、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンに、トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンに有意な相関が認められたが、四塩化炭素とトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンには相関が認められなかった。このことから、四塩化炭素はこれら2物質と使用形態、使用場所、挙動等に違いがある事が推測された。

次に、土質の違いによる有機塩素化合物の吸着性を検討するため相関分析を行った。その結果をTable 8に示す。これより、危険率1%でシルト

・粘土分と強熱減量、1.1.1-トリクロロエタンに相関が認められ危険率5%で四塩化炭素、テトラクロロエチレンに相関が認められた。これらのことから、シルト・粘土分の多い底質は有機物も多く含み、有機塩素化合物を吸着し易いという事が推測された。

### 4 まとめ

川崎市内の河川底質20検体及び川崎港内の海底質15検体中の低沸点有機塩素化合物(1.1.1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン)について分析し、さらに河川水、海水についても分析を行った結果次の事がわかった。

1) 河川水と海水を検出物質で比較すると四塩化炭素は河川水では1検体のみ検出されたが海水では表層水7検体、底層水9検体検出され、その濃度は平均値で比較すると海水が高い値であった。河川底質を平均値で比較すると4物質とも海底質が高い値を示した。検出率は1.1.1-トリクロロエタン、四塩化炭素は海底質が高くトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは河川底質が高かった。

2) 各物質間の関連性を検討するため相関分析を行ったところ四塩化炭素以外の3物質間には相関が認められたが四塩化炭素とトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンに相関が認められなかった。このことから四塩化炭素とトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは使用形態、使用場所、挙動等に違いがある事が推測された。

3) 粒度分布と各物質の含有量との相関分析を行ったところシルト・粘土分と強熱減量、1.1.1-トリクロロエタン、四塩化炭素、テトラクロロエチレンに有意の相関が認められた。この事よりシルト・粘土分の多い底質は有機物も多く含み、有機塩素化合物を吸着し易いということが推測された。

### 文 献

- 1) 吉川サナエ, 山田健二郎, 永田正信, 山田茂 : ヘキサン抽出-ガスクロマトグラフ法による土壌、底質中の低沸点有機塩素化合物の分析法の検討, 水質汚濁研究, 10, 196~200(1987)

Table 7 Correlation coefficients among items.

	Ignition loss	1.1.1-Tri-chloroethane	Carbontetra-chloride	Trichloro-ethylene	Tetrachloro-ethylene
Ignition loss					
1.1.1-Tri-chloroethane	0.6818 <sup>XX</sup>				
Carbontetra-chloride	0.4058 <sup>X</sup>	0.3686 <sup>X</sup>			
Trichloro-ethylene	0.5258 <sup>XX</sup>	0.6335 <sup>XX</sup>	0.1556		
Tetrachloro-ethylene	0.6839 <sup>XX</sup>	0.6725 <sup>XX</sup>	0.3338	0.7293 <sup>XX</sup>	

XX: <0.01      X: <0.05

Table 8 Correlation coefficients between particle size and items.

	Gravel	Crude sand	Granule sand	Silt-clay
Ignition loss	-0.2881	-0.2452	0.0036	0.4564 <sup>XX</sup>
1.1.1-Tri-chloroethane	-0.3762 <sup>X</sup>	-0.3432 <sup>X</sup>	0.0989	0.4997 <sup>XX</sup>
Carbontetra-chloride	-0.3857 <sup>X</sup>	-0.3881 <sup>X</sup>	0.2411 <sup>X</sup>	0.3723 <sup>X</sup>
Trichloro-ethylene	-0.1474	-0.2052	0.0533	0.2621
Tetrachloro-ethylene	-0.2246	-0.2771	0.0355	0.4165 <sup>X</sup>

XX: <0.01      X: <0.05